

JP1998024520A

1998-1-27

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平10-24520

(43)【公開日】

平成10年(1998)1月27日

Public Availability

(43)【公開日】

平成10年(1998)1月27日

Technical

(54)【発明の名称】

透明導電性積層体

(51)【国際特許分類第6版】

B32B 9/00

7/02 103

104

15/04

C23C 14/08

H01B 5/14

H05B 33/28

【FI】

B32B 9/00 A

7/02 103

104

15/04 Z

C23C 14/08 D

H01B 5/14 A

H05B 33/28

【請求項の数】

7

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10- 24520

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) January 27*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) January 27*

(54) [Title of Invention]

TRANSPARENT ELECTRICAL CONDUCTIVITY
LAMINATE

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

B32B 9/00

7/02 103

104

15/04

C23C 14/08

H01B 5/14

H05B 33/28

[FI]

B32B 9/00 A

7/02 103

104

15/04 Z

C23C 14/08 D

H01B 5/14 A

H05B 33/28

[Number of Claims]

7

JP1998024520A

1998-1-27

【出願形態】

OL

【全頁数】

11

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平8-182265

(22)【出願日】

平成8年(1996)7月11日

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000003126

【氏名又は名称】

三井東圧化学株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

山▲崎▼ 文晴

【住所又は居所】

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

岡村 友之

【住所又は居所】

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内

(72)【発明者】

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

11

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 8- 182265

(22) [Application Date]

1996 (1996) July 11*

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000003126

[Name]

MITSUI TOATSU CHEMICALS INC. (DB 69-053-6982)

[Address]

Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

(72) [Inventor]

[Name]

Yamazaki Fumiharu

[Address]

Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku Kasama-cho
1190address Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982)
*

(72) [Inventor]

[Name]

Okamura Tomoyuki

[Address]

Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku Kasama-cho
1190address Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982)
*

(72) [Inventor]

【氏名】

福田 伸

【住所又は居所】

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内

[Name]

Fukuda *

[Address]

Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku Kasama-cho
1190address Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982)
*

Abstract

(57)【要約】

【解決手段】

基体 50(A)の一方の主面に、少なくとも、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層 60(B)、金属薄膜層 70(C)、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層 80(D)を、ABCD なる順序で形成した透明導電性積層体において、基体(A)に、一方の面に酸化珪素薄膜 12 が形成された高分子フィルム 10 の、該酸化珪素薄膜 12 が形成された面と、他の高分子フィルム 11 とを貼り合わせたラミネートフィルム 50 であることを特徴とする透明導電性積層体。

【効果】

抵抗値が低く、水蒸気遮断性を有する透明導電性積層体を提供できる。

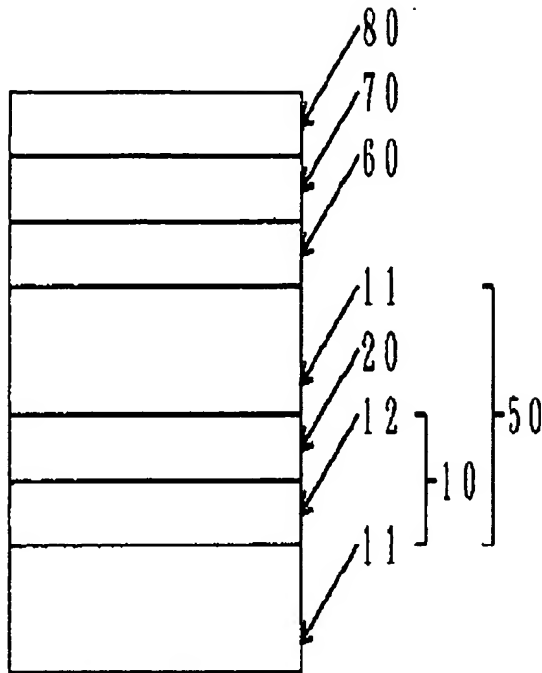
(57) [Abstract]

[Means to Solve the Problems]

In main surface of one side of substrate 50 (A), at least, thin film layer 60 which substantially consists of oxide of indium and tin (B), the metal thin film layer 70 (C), thin film layer 80 (D) which substantially consists of oxide of indium and tin , in transparent electrical conductivity laminate which was formed with order which becomes ABCD, in substrate (A), polymer film 10 where silicon oxide thin film 12 was formed to one surface , transparent electrical conductivity laminate which designates that it is a laminate film 50 which pastes together surface and other polymer film 11 where said silicon oxide thin film 12 was formed as feature

[Effect(s)]

transparent electrical conductivity laminate where resistance is low, possesses water vapor blocking behavior can be offered.



Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体(A)の一方の主面に、少なくとも、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(B)、金属薄膜層(C)、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(D)を、ABCDなる順序で形成した透明導電性積層体において、基体(A)が、少なくとも、一方の面に酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルムの該酸化珪素薄膜が形成された面と、他の高分子フィルムとを貼り合わせたラミネートフィルムであることを特徴とする透明導電性積層体。

【請求項 2】

基体(A)が、少なくとも、一方の面に酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルム二枚を、該酸化珪素薄膜が形成された面同士を貼り合わせたラミネートフィルムであることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性積層体。

【請求項 3】

金属薄膜層(C)が銀、または銀を主成分とする合金からなることを特徴とする請求項 1 及至 2

[Claim(s)]

[Claim 1]

In main surface of one side of substrate (A), substrate (A), at least atleast, thin film layer which substantially consists of oxide of the indium and tin (B), metal thin film layer (C), thin film layer (D) which substantially consists of oxide of indium and tin , in transparent electrical conductivity laminate which was formed with order which becomes ABCD, transparent electrical conductivity laminate . which designates that it is a laminate film which pastes together surface and other polymer film where said silicon oxide thin film of polymer film where the silicon oxide thin film was formed to one surface was formed as feature

[Claim 2]

substrate (A), at least, polymer film two silicon oxide thin film was formed to one surface ,transparent electrical conductivity laminate . which is stated in Claim 1 which designates that it is a laminate film which pastes together surfaces where said silicon oxide thin film was formed as feature

[Claim 3]

transparent electrical conductivity laminate . which is stated in Claim 1 and reaching 2 which designate that it consists of

記載の透明導電性積層体。

【請求項 4】

金属薄膜層(C)が銀と金との合金、銀とパラジウムとの合金、または銀と白金との合金であることを特徴とする請求項 3 記載の透明導電性積層体。

【請求項 5】

実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(D)が、高酸素濃度雰囲気下でのスパッタリング法により形成された、非晶質膜であることを特徴とする請求項 1 及至 4 のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【請求項 6】

基体(A)が、ラミネートフィルムを複数枚貼り合わされてなるものであることを特徴とする請求項 1 及至 5 のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【請求項 7】

基体(A)を構成する高分子フィルムの少なくとも一枚が、実質的に紫外線を遮断する機能を有することを特徴とする請求項 1 及至 6 のいずれかに記載の透明導電性積層体。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は透明導電性積層体に関し、より詳しくは、水蒸気の侵入を遮断する機能を有し、シート抵抗値が 30 Ω/□以下である透明な導電性積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

透明導電性積層体は従来、液晶ディスプレイ(LCD)、エレクトロルミネッセンス(EL)素子、エレクトロクロミック(EC)素子などの表示素子の電極、太陽電池などの光電変換素子の窓電極、電磁波シールドの電磁波遮蔽膜、あるいは透明タッチパネルなどの入力装置の電極として利用されている。

alloy where metal thin film layer (C) designates silver, or silver as main component as feature

[Claim 4]

metal thin film layer (C) silver and gold alloy, silver and transparent electrical conductivity laminate, which is stated in Claim 3 which designates that it is of palladium of the alloy, or a alloy of silver and platinum as feature

[Claim 5]

thin film layer (D) which substantially consists of oxide of indium and tin, under high oxygen concentration atmosphere was formed by sputtering method, transparent electrical conductivity laminate, which is stated in any of Claim 1 and reaching 4 which designate that it is a amorphous film as feature

[Claim 6]

transparent electrical conductivity laminate, which is stated in any of Claim 1 and reaching 5 which designate that it is something where substrate (A), multiple sheet pastes laminate film and can be brought together and becomes as feature

[Claim 7]

At least one layer of polymer film which configuration does substrate (A), the transparent electrical conductivity laminate, which is stated in any of Claim 1 and reaching 6 which designate that it possesses function which substantially blocks ultraviolet light as feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards transparent electrical conductivity laminate, furthermore details have function which blocks invasion of water vapor, regard transparent electrical conductivity laminate where the sheet resistance is 30:0a /square or below.

[0002]

[Prior Art]

transparent electrical conductivity laminate until recently is utilized liquid crystal display (LCD), as electromagnetic shielding film, of the window electrode, electromagnetic shield of electrode, solar battery or other photoelectric element of electroluminescence (EL) element, electrochromic (EC) element or other display element or electrode of the transparent touch panel or other input unit.

【0003】

従来公知の透明導電層としては金、銀、白金、パラジウムなどの貴金属薄膜と、酸化インジウム、酸化第二スズ、酸化亜鉛などの酸化物半導体薄膜とが知られている。

前者の貴金属薄膜は導電性抵抗値の低いものは容易に得られるが透明性に劣る。

後者の酸化物半導体薄膜は抵抗値は貴金属薄膜に若干劣るが、透明性に優れているため広く利用されている。

その中でも酸化スズを含有した酸化インジウム (ITO: Indium Tin Oxide) 薄膜は低抵抗で透明性に優れているため広く利用されている。

スズをドーピングした酸化インジウム薄膜の抵抗率は通常 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度、透過率は一般に 80~90% である。

【0004】

透明導電性積層体の基体には、一般的にガラスと高分子成形体とが用いられている。

ガラスを基体に用いた場合には、重く割れ易いという欠点はあるものの、基体が水蒸気を遮断し、透明導電性積層体を用いて EL 素子等を作製した場合、水蒸気による素子の劣化を抑制でき耐久時間の長いものができている。

【0005】

また、基体に高分子成形体を用いた場合には、軽くて割れないという利点があり、さらに高分子成形体が可撓性を有するフィルム状である場合には、屈曲性を有するという利点をもっている。

しかしながら、高分子成形体をそのまま基体として使用すると、水蒸気の侵入を遮断する効果は得られず、それを用いて素子を作製しても十分な耐久性は得られない。

【0006】

また、透明導電性積層体にはシート抵抗値が低いことが要求される場合がある。

それは電荷注入型の素子、例えば有機 EL 素子やエレクトロクロミック素子の透明電極として使用する場合である。

これら用途に用いる透明電極には、素子の大き

【0003】

gold, silver, platinum, palladium or other noble metal thin film and indium oxide, tin oxide, zinc oxide or other oxide semiconductor thin film are known as transparent conductive layer of prior public knowledge.

As for noble metal thin film of former as for those where electrical conductivity resistance is low it is acquired easily, but it is inferior to transparency.

As for oxide semiconductor thin film of the latter as for resistance it is inferior to the noble metal thin film somewhat, but because it is superior in transparency, it is utilized widely.

indium oxide (ITO: indium tin oxide) thin film which even among those contains tin oxide is utilized because in low resistance it is superior in transparency, widely.

As for resistance of indium oxide thin film which tin dope is done usually as for $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ extent, transmittance it is 80 - 90% generally.

【0004】

Generally glass and polymer molded article are used to substrate of transparent electrical conductivity laminate.

When glass is used for substrate, although it is, substrate blocking water vapor, when EL device etc is produced making use of the transparent electrical conductivity laminate, deterioration of element can be controlled with water vapor and those where durability is long have done deficiency that is easy to crack heavily.

【0005】

In addition, when polymer molded article is used for substrate, being light, there is a benefit that, does not crack, when furthermore it is a film where polymer molded article has flexibility, it has benefit that possesses also crookedness characteristic.

But, when you use polymer molded article, that way as substrate effect which blocks invasion of water vapor not to be acquired, producing the element making use of that, sufficient durability is not acquired.

【0006】

In addition, there are times when it is required that sheet resistance is low, in transparent electrical conductivity laminate.

That is when you use as element, for example organic EL device of charge casting mold and transparent electrode of the electrochromic element.

It depends on transparent electrode which is used for these

さにもよるが一般的にシート抵抗値が $30 \Omega/\square$ 以下であることが必要とされることが多い。

もちろん可視光透過率はなるべく高い値であることが望ましい。

さらに、透明導電性積層体は後に素子にする工程で、例えば酸洗浄、アルカリ洗浄等の洗浄処理が行われることが多く、それらの処理を施しても、水蒸気遮断性、導電性、透過率といった特性は維持されなければならない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記の性能を得るために、基体自体に水蒸気遮断性を有する高分子成形体を用いる試みもなされている。

その場合、水蒸気遮断性を有する防湿フィルムを基体として使用するが、防湿フィルムには従来、三弗化塩化エチレン系樹脂やポリ塩化ビニリデン系樹脂をフィルム状に成形加工したものが用いられてきた。

しかしながら、これらの材料は耐熱性と湿潤環境での防湿性に問題があり、これをそのまま使用しても十分な性能は得られていないのに加え、酸溶液やアルカリ溶液に対する耐久性にも問題があった。

【0008】

また、透明導電性積層体の透明導電層にはインジウムとスズとの酸化物(ITO:Indium Tin Oxide)が知られている。

ITO 膜は成膜時、あるいは成膜後の熱処理によって抵抗値が低下するが、基体に高分子成形体を用いた場合には熱処理温度が十分に上げられないため低抵抗値が得られない。

【0009】

本発明は上記事情を鑑み、低抵抗値を有し、なおかつ水蒸気遮断性に優れた透明導電性積層体を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、低抵抗値を得るために、基体(A)の一方の主面に、少なくとも、実質的に

application, even in the size of element but there is many a thing where is needed that the sheet resistance is $30 \Omega/\square$ or below generally.

It is desirable to be a value where visible light transmittance is high of course if possible.

Furthermore, characteristic which as for transparent electrical conductivity laminate with step which afterwards is made element, was many a thing where for example acid washing, alkali washing or other washing is done, administering those treatments, such as water vapor blocking behavior, electrical conductivity, transmittance must be maintained.

【0007】

[Problems to be Solved by the Invention]

In order to obtain above-mentioned performance, also attempt which uses polymer molded article which possesses water vapor blocking behavior in substrate itself has done.

In that case, you use moisture-proof film which possesses water vapor blocking behavior as the substrate, but until recently, those which molding and fabrication are done were used chlorotrifluoroethylene resin and poly vinylidene chloride type resin for film in moisture-proof film.

But, these material was a problem in moisture-proofing property with heat resistance and the humid environment, used this that way and although it is not acquired, added the satisfactory performance, was a problem even in durability for acid solution and alkali solution.

【0008】

In addition, oxide (ITO :indium tin oxide) of indium and tin is known in the transparent conductive layer of transparent electrical conductivity laminate.

As for ITO film resistance decreases with at time of film formation, or thermal processing after film formation, but when polymer molded article is used for substrate, because it cannot increase to fully heat treatment temperature, low resistance value is not acquired.

【0009】

this invention considers above-mentioned situation, possesses designates that transparent electrical conductivity laminate which is superior in water vapor blocking behavior is offered low resistance value, furthermore and as objective.

【0010】

[Means to Solve the Problems]

In order to solve above-mentioned problem result of diligent research, in order to obtain low resistance value, in main surface of one side of substrate (A), at least, thin film layer

インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(B)、金属薄膜層(C)、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(D)を、ABCD なる順序で形成し、さらに水蒸気遮断性を付与するために、基体(A)を、少なくとも、一方の面に酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルムの酸化珪素薄膜が形成された面と、他の高分子フィルムとを貼り合わせたラミネートフィルムとすることで問題点を解決できることを見いだし本発明を完成するに到った。

【0011】

すなわち本発明は、(1) 基体(A)の一方の主面に、少なくとも、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(B)、金属薄膜層(C)、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(D)を、ABCD なる順序で形成した透明導電性積層体において、基体(A)が、少なくとも、一方の面に酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルムの該酸化珪素薄膜が形成された面と、他の高分子フィルムとを貼り合わせたラミネートフィルムであることを特徴とする透明導電性積層体であり、また、(2) 基体(A)が、少なくとも、一方の面に酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルム二枚を、該酸化珪素薄膜が形成された面同士を貼り合わせたラミネートフィルムであることを特徴とする(1)記載の透明導電性積層体であり、また、(3) 金属薄膜層(C)が銀、または銀を主成分とする合金からなることを特徴とする(1)及至(2)記載の透明導電性積層体であり、また、(4) 金属薄膜層(C)が銀と金との合金、銀とパラジウムとの合金、または銀と白金との合金であることを特徴とする(3)記載の透明導電性積層体であり、また、(5) 実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(D)が、高酸素濃度雰囲気下でのスパッタリング法により形成された、非晶質膜であることを特徴とする(1)及至(4)のいずれかに記載の透明導電性積層体であり、また、(6) 基体(A)が、ラミネートフィルムを複数枚貼り合わされてなるものであることを特徴とする(1)及至(5)のいずれかに記載の透明導電性積層体であり、また、(7) 基体(A)を構成する高分子フィルムの少なくとも一枚が、実質的に紫外線を遮断する機能を有することを特徴とする(1)及至(6)のいずれかに記載の透明導電性積層体である。

which substantially consists of oxide of the indium and tin (B), metal thin film layer (C), thin film layer (D) which substantially consists of oxide of indium and tin , it forms these inventors ,with order which becomes ABCD, Furthermore in order to grant water vapor blocking behavior , substrate (A), at least, you discovered fact that problem can be solved by fact that it makes laminate film which pastes together surface and other polymer film where silicon oxide thin film of polymer film where silicon oxide thin film was formed to one surface was formed and completing this invention reached point of.

【0011】

Namely as for this invention, in main surface of one side of (1) substrate (A), substrate (A), at least at least, thin film layer which substantially consists of oxide of indium and tin (B), metal thin film layer (C), the thin film layer (D) which substantially consists of oxide of indium and tin , in transparent electrical conductivity laminate which was formed with order which becomes ABCD, With transparent electrical conductivity laminate which designates that it is a laminate film which paste together surface and other polymer film where said silicon oxide thin film of polymer film where silicon oxide thin film was formed to one surface was formed as feature, in addition, (2) substrate (A), at least, polymer film two silicon oxide thin film was formed to one surface , With transparent electrical conductivity laminate which is stated in (1) which designates that it is a laminate film which pastes together surfaces where said silicon oxide thin film was formed as feature, in addition, it designates that it consists of alloy where (3) metal thin film layer (C) designates silver , or silver as main component as feature (1) and with transparent electrical conductivity laminate which is stated in reaching (2), in addition, (4) metal thin film layer (C) silver and gold alloy , silver and with transparent electrical conductivity laminate which is stated in (3) which designates that it is of palladium of alloy , or a alloy of silver and platinum as feature, in addition, thin film layer (D) which (5) substantially consists of the oxide of indium and tin , under high oxygen concentration atmosphere was formed by the sputtering method , It designates that it is a amorphous film as feature (1) and with transparent electrical conductivity laminate which is stated in any of reaching (4), in addition, (6) substrate (A), multiple sheet pastes laminate film and can be brought together and designates that it is something which becomes as feature, (1) and with transparent electrical conductivity laminate which is stated in any of reaching (5), in addition, at least one layer of polymer film which configuration does (7) substrate (A), It designates that it possesses function which substantially blocks ultraviolet light as feature (1) and it is a transparent electrical conductivity laminate which is stated in any of reaching (6).

【0012】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

まず本発明を添付図面により説明する。

[図 1]は本発明の透明導電性積層体の一例の断面構造を示す図である。

図中の、11 は高分子フィルム、12 は酸化珪素薄膜であり、10 はそれらから構成された酸化珪素薄膜を形成した高分子フィルムである。

20 は接着剤であり、高分子フィルム 2 枚を貼り合わせるために使用されている。

50 は高分子フィルムを貼り合わせて構成されるラミネートフィルムであり、これが基体(A)を構成する。

60 は実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(B)、70は金属薄膜層(C)、80は実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(D)である。

【0013】

本発明では基体(A)が、酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルム二枚の酸化珪素薄膜側同士を貼り合わせたラミネートフィルムを使用してもよく、[図 2]はその基体を用いた場合の透明導電性積層体の断面構造を示す図である。

図中の、11 は高分子フィルム、12 は酸化珪素薄膜であり、10 はそれらから構成された酸化珪素薄膜を形成した高分子フィルムである。

20 は接着剤であり、酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルム 2 枚を貼り合わせるために使用されている。

50 は高分子フィルムを貼り合わせて構成されるラミネートフィルムであり、これが基体(A)を構成する。

60 は実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(B)、70は金属薄膜層(C)、80は実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(D)である。

【0014】

本発明を実施するにあたってはまず、酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルムを準備する。

酸化珪素薄膜が、水蒸気やその他のガスを遮

【0012】

[Embodiment of the Invention]

Below, this invention is explained in detail.

First this invention is explained with attached figure .

[Figure 1] is figure which shows cross section structure of one example of transparent electrical conductivity laminate of this invention .

As for 11 of in the diagram as for polymer film , 12 with silicon oxide thin film , as for 10 it is a polymer film which formed silicon oxide thin film which configuration is done from those.

20 with adhesive , is used in order to paste together polymer film 2 .

50 pasting together polymer film , with laminate film which configuration is done, this configuration does substrate (A) .

As for 60 thin film layer which substantially consists of oxide of the indium and tin (B) , as for 70 metal thin film layer (C) , as for 80 it is a thin film layer (D) which substantially consists of oxide of indium and tin .

【0013】

With this invention substrate (A) , may use laminate film which pastes together polymer film two silicon oxide thin film side where silicon oxide thin film was formed, [Figure 2] is figure which shows cross section structure of transparent electrical conductivity laminate when substrate is used.

As for 11 of in the diagram as for polymer film , 12 with silicon oxide thin film , as for 10 it is a polymer film which formed silicon oxide thin film which configuration is done from those.

20 with adhesive , is used in order to paste together polymer film 2 where silicon oxide thin film was formed.

50 pasting together polymer film , with laminate film which configuration is done, this configuration does substrate (A) .

As for 60 thin film layer which substantially consists of oxide of the indium and tin (B) , as for 70 metal thin film layer (C) , as for 80 it is a thin film layer (D) which substantially consists of oxide of indium and tin .

【0014】

When this invention is executed, first, polymer film where silicon oxide thin film was formed is prepared.

silicon oxide thin film , becomes gas barrier layer which

断するガスバリアー層となる。

本発明で利用できる高分子フィルムの材料を例示すれば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルサルフォン(PES)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリカーボネート(PC)、ポリプロピレン(PP)、ポリイミドなどが挙げられる。

これら高分子フィルムは酸化珪素薄膜あるいは透明導電層を形成する面が、ある程度平滑で、可視光に対する透明性を有しているものが好ましい。

高分子フィルムの形状は、ある程度可撓性を有するものであれば特に限定されず、ロール状に巻かれたフィルムでも、板状にカットされたシートでもよい。

利用できる高分子フィルムの厚さは 10~500 μ m 程度である。

また、ロール状に巻かれた高分子フィルムは後の加工がロールツロール法で連続的に行うことができるため、これを使用した場合には効率よく透明導電性積層体や EL 素子を生産できる。

この場合、高分子フィルムの厚さは通常 10~250 μ m のものが用いられる。

フィルムの厚さが 10 μ m 未満では、基材としての機械的強度に不足し、250 μ m を超えると可撓性が不足するためフィルムをロール状に巻くことが困難になる。

【0015】

本発明では高分子フィルムの少なくとも一方の面上に、酸化珪素薄膜を形成する。

その形成方法としては物理蒸着法、湿式法、化学気相成長法等の従来公知の手法を採用することができる。

以下、何れの方法によっても、基本的にガス遮断性能をもった酸化珪素薄膜層を得ることができる物理蒸着法を具体的に挙げれば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等がある。

抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法では、酸化珪素をそれぞれ抵抗加熱、電子ビーム加熱の手法で蒸発させ、対向して配置させたフィルム成形体に析出させる手法である。

また、珪素を酸化性ガスの雰囲気下で加熱蒸発させる反応性蒸着法や、酸化性ガスのプラズ

blocks water vapor and other gas .

If material of polymer film which can be used with this invention is illustrated, polyethylene terephthalate (PET), polyether sulfone (PES), poly ether ether ketone (PEEK), polycarbonate (PC), polypropylene (PP), you can list polyimide etc.

As for these polymer film surface which forms silicon oxide thin film or transparent conductive layer, with certain extent smooth, those which have possessed transparency for visible light is undesirable.

shape of polymer film is not limited, if it is something which possesses certain extent flexibility, especially with film which is wound in the roll and is good with sheet which cut makes platelet .

thickness of polymer film which you can use is 10 - 500; μ m extent .

In addition, as for polymer film which is wound in roll processing after being [roll to roll] method, because it is possible, to do in continuous, when this is used, to be efficient transparent electrical conductivity laminate and EL device can be reproduced.

In case of this, thickness of polymer film is used those of usually 10 - 250; μ m .

thickness of film under 10; μ m, becomes insufficient in the mechanical strength as substrate, when it exceeds 250; μ m, because flexibility becomes insufficient, film is wound in roll and it becomes difficult to take.

【0015】

With this invention on aspect of at least one of polymer film, silicon oxide thin film is formed.

technique of physical vapor deposition method, wet method, chemical vapor deposition method or other prior public knowledge can be adopted as formation method .

If below, physical vapor deposition method which can acquire silicon oxide thin film layer which had gas barrier performance in basic is listed concretely any method, there is a resistance heating vapor deposition method, electron beam vapor deposition method, ion plating method, sputtering method etc.

With resistance heating vapor deposition method, electron beam vapor deposition method, it is a technique which it precipitates to molded film which evaporating with technique of respective resistance heating, electron beam heating, opposing, arranges silicon oxide .

In addition, under atmosphere of oxidizing gas also ion plating method which the vapor deposition is done can use

マ中で蒸着するイオンプレーティング法も使用できる。

また、スパッタリング法においては、ターゲットに酸化珪素を用い、スパッタリングガスにアルゴン、ネオン等の不活性ガスを用いた高周波スパッタリング法が利用できる。

或いはターゲットに珪素を用い、スパッタガスに不活性ガスと酸化性ガスを混合したガスを使用した直流スパッタリング法、又は高周波スパッタリング法も使用することができる。

。

【0016】

湿式法は、例えばゾル-ゲル法が挙げられる。

また、湿式法では、ポリシラザンを溶解した溶液を塗布し、それを大気中で又は水蒸気雰囲気中で加熱して酸化珪素を形成する方法も挙げられる。

ここでいうポリシラザンとは、 $(\text{SiN}_a\text{H}_b)_n$ ($a=1\sim 3$, $b=0\sim 1$)の構造をもつ、ペルヒドロポリシラザンであり、主鎖の(-Si-N-)に側鎖として水素のみが結合している。

該ポリシラザンは、ベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル、THF、塩化メチレン、四塩化炭素等の溶媒に 20 重量%以上溶解することができるので、これら溶媒にポリシラザンを溶解した後、フィルム成形体に塗布し、加熱処理を施すことにより酸化珪素を得ることができる。

一般に、無機物の酸化珪素を得るには、450 deg C 以上の加熱処理が必要なのであるが、アミンや遷移金属の触媒を用いることにより低温で、例えば 80 deg C~150 deg C の加熱処理によって、無機物の酸化珪素が得られる。

この際の加熱処理時間は、概ね 1~3 時間程度である。

また、塗布に用いるポリシラザンの分子量は 600~900 のものが好ましく用いられる。

【0017】

化学気相成長法は、原料に有機珪素化合物を用い、それにエネルギーを投入することによって分解し、無機物である酸化珪素を析出させる手法である。

エネルギーを投入する手法は、熱、光、高周波プラズマ等があり適宜選択すればよい。

化学気相成長法では、有機珪素化合物の蒸気

silicon in plasma of reactive vapor deposition method and the oxidizing gas which heating and evaporation are done.

In addition, it can utilize high frequency sputtering method which uses argon, neon or other inert gas for the sputtering gas making use of silicon oxide, in target regarding sputtering method.

Or you can use also direct current sputtering method, or high frequency sputtering method which uses gas which mixes inert gas and oxidizing gas to target in sputter gas making use of silicon.

【0016】

As for wet method, you can list for example sol-gel method.

In addition, with wet method, application it does solution which melts polysilazane, that in atmosphere or heats in water vapor atmosphere and also method which forms silicon oxide is listed.

polysilazane referred to here, it has structure of $(\text{SiN}_{_a\text{H}_{_b})_{_n}$ ($a=1\sim 3$, $b=0\sim 1$), with perhydro polysilazane, only hydrogen has connected to (-Si-N-) of main chain as the side chain.

Because 20 weight % or more it can melt said polysilazane, in benzene, toluene, xylene, ether, THF, methylene chloride, carbon tetrachloride or other solvent, after melting polysilazane in these solvent, application it makes molded film, silicon oxide can be acquired by administering heat treatment.

Generally, to obtain silicon oxide of inorganic substance, heat treatment of 450 deg C or greater is necessary, but with low temperature, with heat treatment of for example 80 deg C~150 deg C, silicon oxide of inorganic substance is acquired by using catalyst of amine and the transition metal.

this case heat treatment time is 1 - 3 hours extent in general.

In addition, molecular weight of polysilazane which is used for application is desirably used thing 600 - 900.

【0017】

In starting material it disassembles chemical vapor deposition method, by fact that energy is thrown to that making use of organosilicon compound, it is a technique which precipitates silicon oxide which is an inorganic substance.

If is a heat, a light and a high frequency plasma and etc should have selected the technique which throws energy, appropriately.

With chemical vapor deposition method, because vapor of

を原料としているため、フィルム成形体の表面の凹凸に関係なく酸化珪素が形成されるため、フィルム成形体の表面平滑性があまり高くない場合においても表面被覆性が高く、ガスバリアー膜の成膜手法としては最も好ましく利用できる。

なかでも減圧プラズマ化学気相成長法は、フィルム成形体にダメージを与えることなくガスバリアー性に優れた酸化珪素を成形することができるため、さらに好ましく使用することができる。

【0018】

減圧プラズマ化学気相蒸着法により酸化珪素を形成する場合には、少なくとも有機珪素化合物と酸素ガスを用いて作成されることが好ましい。

具体的に使用される有機珪素化合物としては、

アセトキシトリメチルシラン、
アリルオキシトリメチルシラン、
アリルトリメチルシラン、
ビストリメチルシリルアジペート、
ブトキシトリメチルシラン、
ブチルトリメチルシラン、
シクロヘキシルオキシトリメチルシラン、
デカメチルシクロペンタシロキサン、
デカメチルテトラシロキサン、
ジアセトキシジメチルシラン、
ジアセトキシメチルビニルシラン、
ジエトキシジメチルシラン、
ジエトキシジフェニルシラン、
ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、
ジエトキシメチルオクタデシルシラン、
ジエトキシメチルシラン、
ジエトキシメチルフェニルシラン、
ジエトキシメチルビニルシラン、
ジメトキシジメチルシラン、
ジメトキシジフェニルシラン、
ジメトキシメチルフェニルシラン、
ジメチルエトキシフェニルシラン、
ジメチルエトキシシラン、

organosilicon compound is designated as the starting material, because silicon oxide is formed regardless of relief of the surface of molded film, when surface smoothness of molded film excessively is not high, putting, surface coating characteristic is high, as film formation technique of gas barrier film can utilize most desirably.

vacuum plasma chemical vapor deposition method, because it can form, furthermore can use silicon oxide which is superior in gas barrier property without giving damage to molded film desirably even among them.

【0018】

When silicon oxide is formed with vacuum plasma chemical vapor deposition method, it is desirable to be drawn up at least making use of organosilicon compound and oxygen gas.

As organosilicon compound which is used concretely,

acetoxymethyltrimethylsilane,
allyloxytrimethylsilane,
allyltrimethylsilane,
bis(trimethylsilyl)adipate,
butoxytrimethylsilane,
butyltrimethoxysilane,
cyclohexyloxytrimethylsilane,
decamethylcyclopentasiloxane,
decamethyltetrasiloxane,
diacetoxymethylsilane,
diacetoxymethylvinylsilane,
diethoxydimethylsilane,
diethoxydiphenylsilane,
diethoxy-3-glycidoxypropylmethylsilane,
diethoxymethyloctadecylsilane,
diethoxymethylsilane,
diethoxymethylphenylsilane,
diethoxymethylvinylsilane,
dimethoxydimethylsilane,
dimethoxydiphenylsilane,
dimethoxymethylphenylsilane,
dimethylethoxyphenylsilane,
dimethylethoxysilane,

ジメチルイソペンチルオキシビニルシラン、
1,3-ジメチル-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、

ジフェニルエトキシメチルシラン、

ジフェニルシラネジオール、

1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラキサン、
2-(3,4-エポキシシクロフェニルエチル)トリメトキシシラン、エトキシジメチルビニルシラン、エトキシトリメチルシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメチルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキシルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メキシトリメチルシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルイソプロペノキシシラン、メチルプロポキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1,1,1,3,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクチルトリエトキシシラン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、1,1,3,5,5-ペンタフェニル-1,3,5-トリメチルトリシロキサン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメチルシラン、プロポキシトリメチルシラン、プロピルトリエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラデトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、1,3,5,7-テトラメトキシシクロテトラシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、テトラメチルシラン、1,3,3,5-テトラメチル-1,1,5,5-テトラフェニルトリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、テトラプロポキシシラン、トリアセトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリエチルシラン、トリヘキシルシラン、トリメトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリメチルシラノール、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリビニルシクロトリシロキサン、トリメチルビニルシラン、トリフェニルシラノール、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン等を用いることができるが、これらに限定されるものではなく、アミノシラン、シラザン等も用いられる。

[0019]

これら有機化合物の蒸気を、反応容器に導入するには、ヘリウムやアルゴン等の希ガスをキャリアガスとして用いることができる。

dimethyl isopentyl oxy vinyl silane ,

1 and 3 -dimethyl -1, 1, 3, 3- tetra phenyl disiloxane ,

biphenyl ethoxymethyl silane ,

biphenyl silane threads of ,

1 and 3 -divinyl -1, 1, 3, 3- [tetramethoxybisphenyl] , 2 - (3 and 4 -epoxy cyclophenyl ethyl) trimethoxysilane , ethoxy dimethyl vinyl silane , ethoxy trimethyl silane , ethyl triacetoxysilane , ethyl triethoxysilane , ethyl trimethoxysilane , ethyl trimethyl silane , 3- glycidoxo propyl trimethoxysilane , 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-hepta methyl tri siloxane , hexamethyl cyclo tri siloxane , hexamethyl disiloxane , hexyl trimethoxysilane , 3- mercapto propyl trimethoxysilane , 3- methacryloxy propyl trimethoxysilane , methoxy trimethyl silane , methyl triacetoxysilane , methyl triethoxysilane , methyl trimethoxysilane , methyl isopropenoxysilane , methyl propoxy silane , octadecyl triethoxy ethoxy silane , octamethylcyclotetrasiloxane , 1, 1, 1, 3, 5, 7, 7, 7-octamethyltetrasiloxane , octa methyl tri siloxane , octyl triethoxysilane , 1, 3, 5, 7, 9-pentamethyl cyclopentasiloxane , pentamethyl disiloxane , 1, 1, 3, 5, 5-pentaphenyl -1, 3, 5-trimethyl tri siloxane , phenyl triethoxysilane , phenyl trimethoxysilane , phenyl trimethyl silane , propoxy trimethyl silane , propyl triethoxysilane , tetra acetoxysilane , tetrabutoxy silane , [tetraacetoxysilane] , [tetraacetoxysilane] , tetramethoxy silane , 1, 3, 5, 7-tetra methoxy cyclotetrasiloxane , 1, 1, 3, 3- [tetramethoxybisphenyl] , tetramethylsilane , 1, 3, 3, 5- [tetramethoxybisphenyl] , 1, 5 and 5 -tetra phenyl tri siloxane , 1, 3, 5, 7-tetramethyl -1, 3, 5, 7-tetra vinyl cyclotetrasiloxane , tetrapropoxy silane , triacetoxysilane , triethoxy vinyl silane , triethyl silane , tri hexyl silane , trimethoxysilane , trimethoxy vinyl silane , trimethyl silanol , 1, 3, 5-trimethyl -1, 3, 5-tri vinyl cyclo tri siloxane , trimethyl vinyl silane , triphenyl silanol , tris (2 -methoxy ethoxy) vinyl silane etc can be used, but it is not something which is limited in these, also aminosilane , silazane etc is used.

[0019]

vapor of these organic compound , is introduced into reactor , you can use helium and argon or other rare gas as carrier gas .

キャリアーガスとして用いることができる。

また、有機珪素化合物を加熱し蒸気圧を上げて、有機珪素ガスを直接導入することもできる。

また、酸素ガスの代わりに、酸化作用があるガス、例えば、オゾン、水蒸気、笑気ガス等も使用し得る。

導入する有機珪素ガスと酸素ガスの流量の比は、有機珪素化合物の種類にもよるが、酸素ガス/有機珪素ガス=0.2~1.2 の流量比の範囲が好ましい。

ヘリウム等の希ガスをキャリアーガスとして用いるときには、ヘリウム中の酸素ガスの流量と有機珪素ガスの流量の範囲が上記 0.2~1.2 の範囲が好ましい。

酸素流量があまり少なすぎると、生成される膜の光線透過率ならびにガスバリアー性が低下し、酸素流量があまり多いときには膜の密着性ならびにガスバリアー性が低下する。

【0020】

また、反応中の圧力はプラズマ放電が起こる範囲であればよく、通常の平行平板型高周波プラズマ装置で成膜を行う場合には、0.05~2.5Torr が好ましく、より好ましくは、0.1~1.5Torr である。

圧力があまり低すぎると、プラズマ放電の維持が困難になり、圧力があまり高すぎると、膜の密着性が低下する傾向にある。

しかしながら、より低圧で放電させることが可能な電子サイクロトロン共鳴放電やヘリコン波放電、マグネトロン放電を用いる場合においては、圧力範囲は上記の範囲に限定されるものではない。

流量の計測と制御は、マスフローコントローラー、浮き子式フローメーター、バブルメーター等を使用することができる。

圧力の測定には、ピラニ真空計、隔膜真空計、スピニングローター真空計、熱伝導真空計、電離真空計等が使用し得るが、隔膜真空計が好ましく用いられる。

【0021】

酸化珪素薄膜の厚みについては特に限定するものではないが、透明性を損ねない範囲で、かつ、ガスバリアー性を保ち、高分子フィルムとの密着性を確保できる厚さが好ましい。

In addition, it heats organosilicon compound and increases vapor pressure, it is possible also to introduce organosilicon gas directly.

In addition, it can use also gas, for example ozone, water vapor, nitrous oxide gas etc which has oxidation action in place of oxygen gas.

Ratio of flow of organosilicon gas and oxygen gas which it introduces depends on also types of organosilicon compound, but range of flow ratio of the oxygen gas /organosilicon gas =0.2~1.2 is desirable.

When helium or other rare gas using, as carrier gas flow of oxygen gas in helium and range of flow of organosilicon gas above-mentioned 0.2 - 1.2 ranges are desirable.

When oxygen flow is left over and is too little, light transmittance and gas barrier property of film which is formed decrease, when oxygen flow excessively is many, adhesion and gas barrier property of film decrease.

[0020]

In addition, if pressure which is in midst of reacting should have been range where plasma discharge happens, when film formation is done with conventional parallel flat plate type high frequency plasma device, 0.05 - 2.5 Torr are desirable, it is a more preferably, 0.1 ~1.5Torr.

When pressure excessively is too low, maintenance of plasma discharge becomes difficult, when pressure excessively is too high, there is a tendency where adhesion of film decreases.

But, from when electron cyclotron resonance discharge whose it is possible with low pressure to discharge and helicon discharge, magnetron discharge is used putting, pressure range is not something which is limited in above-mentioned range.

Measurement and control of flow, mass flow controller, float system [furoometaa], can use bubble meter etc.

Pirani vacuum gauge, separator vacuum gauge, spinning rotor vacuum gauge, heat conduction vacuum gauge, ionization vacuum gauge etc can use for measurement of pressure, but it can use separator vacuum gauge desirably.

[0021]

Concerning thickness of silicon oxide thin film it is not something which especially is limited. In range which does not impair transparency, at same time, the gas barrier property is maintained, thickness which can guarantee adhesion of the polymer film is desirable.

具体的には、20nm~500nm がよく、さらには20nm~100nm がより好ましい。

酸化珪素薄膜の厚さがあまり薄すぎると均一で連続した膜を形成することができず十分なガスバリアー性能が得られず、逆にあまり厚すぎると、高分子フィルムとの密着力が低下したり、酸化珪素薄膜が割れ易くなる。

膜厚の測定には、触針粗さ計、繰り返し反射干渉計、マイクロバランス、水晶振動子法等があるが、水晶振動子法では成膜中の膜厚測定が可能なので、膜厚をリアルタイムでモニターしながら、所望の膜厚を得るのに適している。

また、前もって成膜の条件を定めておき、試験基材上に成膜を行い、成膜時間と膜厚の関係を調べた上で、成膜時間により膜厚を制御する方法も採用できる。

【0022】

また、上記酸化珪素薄膜には、鉄、ニッケル、クロム、チタン、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモン、タングステン、モリブデン、銅等が微量含まれても良い。

また、膜の可撓性を改善する目的で、炭素や弗素を適宜含有させても良い。

【0023】

酸化珪素薄膜の組成はガスバリアー性能が得られ、透明性が保たれる範囲内であれば特に制限されない。

酸化珪素は一般的に SiO_x と記述できるが、 x の範囲は通常 1.0~2.5 程度である。

【0024】

かくして形成された酸化珪素からなる薄膜層の組成は、X線光電子分光法やX線マイクロ分析法、オージェ電子分光法、ラザフォード後方散乱法等を用いて分析することができる。

例えば、ラザフォード後方散乱法を用いる場合には、供試体フィルムを真空容器内に設置、供試体表面から、1~4MeV に加速した α 粒子を照射し、後方散乱されてくるイオンのエネルギーを分析することにより膜の深さ方向の組成やその組成の均一性を調査することができる。

Concretely, 20 nm ~500nm are good, furthermore 20 nm ~100nm are more desirable.

When thickness of silicon oxide thin film excessively is too thin, it is not possible and to form film which is continued with uniform the sufficient gas barrier performance is not acquired, when excessively it is too thick conversely, adhesive force of polymer film decreases, silicon oxide thin film is likely to crack.

There is a stylus roughness meter, repeated reflection interferometer, micro balance and a quartz vibrator method etc in measurement of membrane thickness, but because with quartz vibrator method film thickness measurement in film formation is possible, while monitor doing membrane thickness with real time, it is suitable in order to obtain desired membrane thickness.

In addition, it decides condition of film formation in advance, does the film formation on test substrate, after inspecting relationship of the film-forming time between membrane thickness, it adopts also method which controls the membrane thickness with film-forming time.

【0022】

In addition, iron, nickel, chromium, titanium, magnesium, aluminum, indium, zinc, tin, antimony, tungsten, molybdenum, copper etc trace amount is good being included by the above-mentioned silicon oxide thin film.

In addition, with objective which improves flexibility of film, it is good containing carbon and fluorine appropriately.

【0023】

composition of silicon oxide thin film is acquired, is not restricted gas barrier performance if it is inside range where transparency is maintained, especially.

SiO_x you can describe silicon oxide generally, but range of x is usually 1.0 - 2.5 extent.

【0024】

You can analyze composition of thin film layer which consists of silicon oxide which was formed in this way, making use of X-ray photoelectric spectroscopy and x-ray microanalysis method and Auger electron spectroscopy, Rutherford backscattering method etc.

When for example Rutherford backscattering method is used, composition of depth direction of film and the uniformity of composition can be investigated by analyzing energy of the ion which from installation and test sample surface, the α particle which accelerated in 1 - 4 MeV can be irradiated inside vacuum container, the backscattering is done test sample film.

表面層の帯電を防ぐために、適宜表面に金等を蒸着しても良い。

また、オージェ電子分光法で分析を行う場合には、超高真空の容器の中に供試体を設置し、供試体表面に 1~10keV に加速した電子線を照射し、その時に放出されるオージェ電子を検出することにより組成を調べることができる。

この場合、供試体の電気抵抗が高い場合があるので、帯電の影響が出ないように、1 次電子線の電流を 10pA 以下に抑え更にエネルギーも 2keV 以下にすることが好ましい。

電子線の代わりに X 線を用いた光電子分光法は、オージェ電子分光よりも帯電の影響が出にくい点が有利である。

【0025】

なお、言うまでもないが、酸化珪素薄膜層をフィルム形成体の上に形成するときには、該フィルム形成体の前処理として、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、逆スパッタ処理、表面粗面化処理、化学処理等を行うことや、公知のアンダーコートを施すことができる。

【0026】

本発明では、ここまで述べてきた手法で作製した酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルムの酸化珪素薄膜が形成された面と、他の高分子フィルムとを張り合わせる。

かくして、耐環境性や耐衝撃性を向上させることができる。

酸化珪素薄膜が透明導電層を形成する面や大気と接する面が剥きだしで露出していると、後の加工時に酸化珪素薄膜にひび割れや高分子フィルムからの剥離といった欠陥が頻繁に生じることを我々は見いだした。

本発明では二枚の高分子フィルムを貼り合わせて酸化珪素薄膜を挟み込む形になるため、その欠陥の発生を著しく減らすことができる。

また、酸化珪素薄膜を高分子フィルムによって挟み込むことによって、後にフィルムを酸やアルカリの溶液に曝したときに生じる酸化珪素薄膜の剥離を防止する効果もある。

In order to prevent static charge of surface layer, vapor deposition it is good to as needed surface doing gold etc.

In addition, when you analyze with Auger electron spectroscopy, it installs test sample in vessel of ultrahigh vacuum, it irradiates electron beam which in test sample surface accelerated in 1 - 10 keV, it can inspect composition by detecting the Auger electron which is discharged at that time.

In case of this, because there are times when electrical resistance of the test sample is high, in order for influence of static charge not to appear, the current of primary electron beam is held down 10 pA or less and furthermore it is undesirable also for energy to make 2 keV or less.

As for photoelectric spectroscopy which uses X-ray in place of electron beam, pointwhere influence of static charge is difficult to appear in comparison with Auger electron spectrum is profitable.

【0025】

Furthermore, it is not necessary to say, but when forming silicon oxide thin film layer on molded film, it is possible corona treatment, plasma treatment, glow discharge treatment, reverse sputtering to treat as pretreatment of said film formation body, surface roughening to treat, chemical treatment, etc to administer undercoating of public knowledge.

【0026】

With this invention, surface and other polymer film where silicon oxide thin film of the polymer film where silicon oxide thin film which is produced with technique which is expressed to here was formed was formed are pasted together.

This way, environmental resistance and impact resistance it can improve.

Surface where silicon oxide thin film forms transparent conductive layer and surface which touches with atmosphere being seriousness putting out, when it is done to be done, we discovered fact that defect which was called to silicon oxide thin film exfoliation from crack and polymer film when processing after occurs in frequent.

With this invention pasting together two polymer film, because it becomes the shape which inserts silicon oxide thin film, it is possible to decrease the occurrence of defect considerably.

In addition, when by fact that silicon oxide thin film is inserted with the polymer film, exposing film to solution of acid or alkali afterwards, there is also an effect which prevents exfoliation of silicon oxide thin film which it occurs.

なお、本発明においては、酸化珪素薄膜が貼り合わされた二枚の高分子フィルムで挟み込まれていればよく、二枚の高分子フィルムは同じ材料、銘柄であっても異なるものであってもよい。

さらに、酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルム二枚を、酸化珪素薄膜が形成された面側同士で貼り合わせることで、酸化珪素薄膜の層が二層形成されることになるため、さらに信頼性が向上する。

また、水蒸気による影響がより強い環境、例えば屋外や屋内の洗面所、浴室、プールといった場所で本品を使用する場合には、より高い信頼性が要求されるため、上記ラミネートフィルムを複数枚貼り合わせて使用してもよい。

【0027】

なお、屋外で本品を使用する場合には、紫外線が照射されることによっても劣化が生じ、EL素子の発光輝度が低下や変色が起こる。

それを防ぐ目的で、基体を構成する高分子フィルムの少なくとも一枚に、実質的に紫外線を遮断する機能を有するものを用いることも好ましい。

「実質的に紫外線を遮断する機能」とは、紫外線波長300nm~380nmにおける透過率が30%以下、好ましくは10%以下であることをいう。

このような機能を有する高分子フィルムとしては、紫外線吸収剤が混合されたものや、紫外線を遮断する層を設けたものがあるが、そのいずれも使用できる。

紫外線吸収剤が混合された高分子フィルムは市販されており容易に入手できる。

例えば帝人(株)製ポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名HB)等がある。

【0028】

本発明では、高分子フィルムを貼り合わせるが、その際用いる接着剤は、透明であれば特に制限されず、熱、紫外線、触媒の助けにより接着される接着剤のいずれも使用できる。

具体的には、シリコン系接着剤、ポリエステル接着剤、エポキシ系接着剤等一般的な接着剤を用いることができる。

これらの接着剤は、接着方法によって熱硬化

Furthermore, regarding to this invention, silicon oxide thin film pastes and if should have been put between with two polymer film which it can be brought together, two polymer film with same material, nominal and are good with different ones.

Furthermore, because polymer film two silicon oxide thin film was formed, by fact that it pastes together with surface side where silicon oxide thin film was formed, layer of silicon oxide thin film two layers it means to be formed, furthermore reliability improves.

In addition, when this item is used with site such as washroom, bathroom, pool of environment, for example outdoors and indoors whose influence is stronger with water vapor, because a higher reliability is required, multiple sheet pasting together the above-mentioned laminate film, it is possible to use.

【0027】

Furthermore, when this item is used with outdoors, deterioration occurs even by fact that ultraviolet light is irradiated, light emitting brightness of the EL device happens decrease and color change.

With objective which prevents that, at least in one layer of polymer film which configuration does substrate, also it is desirable to use those which possess function which substantially blocks ultraviolet light.

"Function which substantially blocks ultraviolet light" With, it means that transmittance in ultraviolet light wavelength 300nm~380nm is 30% or less, preferably 10% or less.

Those where ultraviolet absorber is mixed as polymer film which possesses the function in this way. There are some which provide layer which blocks ultraviolet light, but you can use in each case.

polymer film where ultraviolet absorber is mixed can be marketed and can procure easily.

for example Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) make there is a polyethylene terephthalate film (tradename HB) etc.

【0028】

With this invention, polymer film is pasted together, but at that occasion if adhesive which is used is transparent, especially it cannot be restricted, in each case of adhesive which gluing is done it can use with help of heat and ultraviolet light, catalyst.

Concretely, general adhesive such as silicon-based adhesive, polyester adhesive, epoxy adhesive can be used.

These adhesive, with adhering method classification make

型、ホットメルト型、二液混合型、紫外線硬化型等に分類されるが、いずれの手法によって硬化させてもよい。

熱硬化型による接着では、硬化時の熱によって酸化珪素層からなる薄膜層にひび割れ等が生じない程度の温度で硬化しなければならない点に留意することが好ましい。

また市販されている接着フィルムを使用してもよい。

【0029】

接着剤の厚さに特に制限はないが、通常、 $0.5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 程度である。

接着剤があまり薄すぎると、接着剤が均一にコーティングできず接着力が得られない恐れがあり、逆にあまり厚すぎると可等性や透明性が損なわれる。

【0030】

接着の手順は通常、接着面への接着剤のコーティング、乾燥、ローラによる貼り合わせ、硬化処理の順に行われる。

接着剤のコーティング方法は、基材や接着剤の種類によって多くの方法がある、広く使用されているのはグラビアコーター方式及びリバースコーター方式である。

グラビアコーター方式では、接着剤に一部分が浸されているグラビアロールを回転させ、バックアップロールによって送られるフィルム成形体を接着剤の付着したグラビアロールに接触させることでコーティングする。

コーティング量、即ち接着剤層の厚さは、ロールの回転速度、接着剤の粘度を制御することで調整できる。

リバースコーター方式の場合もグラビアロール方式と類似した方法だが、コーティングロールに付着する接着剤の量を、それに接して設置されているメタリングロールによって調整する。

【0031】

以上の如く 2 枚のフィルム成形体を接着して得られたラミネートフィルムは、その接着強度が 180 度ピール強度で 100g/cm 以上であることが望ましい。

接着強度が 100g/cm よりあまり小さいと、特に端部から剥離が生じる恐れがある。

thermosetting, hot melt type, two-liquid mixing type and ultraviolet curing type etc, but it is possible to harden with whichever technique.

With thermosetting with gluing, you must harden with temperature of the extent which crack etc does not occur in thin film layer which consists of silicon oxide layer at heat when hardening, it is desirable to consider topoint.

In addition it is possible to use adhesive film which is marketed.

【0029】

There is not especially restriction in thickness of adhesive. Usually, they are $0.5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$, preferably $1\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ extent.

When adhesive excessively is too thin, coating it cannot designate adhesive as uniform and there is a possibility adhesion strength not being acquired, when excessively it is too thick conversely, characteristic and transparency such as yes are impaired.

【0030】

protocol of gluing usually, pastes together with coating, drying and roller of adhesive to adhesion surface, is done in order of curing.

Fact that coating method of adhesive are many method with types of substrate and adhesive, is used widely is gravure coater system and reverse coater system.

With gravure coater system, coating it does molded film which turning, is sent the gravure roll where portion is dampened in adhesive with back-up roll by the fact that it contacts gravure roll where adhesive deposits.

You can adjust thickness of coating amount, namely adhesive layer, by fact that viscosity of rotational speed, adhesive of roll is controlled.

When it is with a reverse coater system, it is a method which resembles gravure roll type, but quantity of adhesive which deposits in coated roll, touching to that, you adjust with meta ring roll which is installed.

【0031】

As though it is above, gluing doing 2 molded film, as for laminate film which it acquires, adhesion strength 180 -degree peel strength, it is desirable to be 100g/cm or more.

When adhesion strength is smaller than 100g/cm excessively, there is a possibility exfoliation occurring from especially

【0032】

なお、すでに述べた如く、高分子フィルムには、その表面に予めスパッタリング処理、コロナ処理、火炎処理、紫外線照射、電子線照射などのエッチング処理や、下塗り処理を施してこの上に形成される酸化珪素薄膜や透明導電層との密着性を向上させる処理を施してもよい。

また、必要に応じて溶剤洗浄や超音波洗浄などの防塵処理を施してもよい。

【0033】

本発明においては、かくして形成されたラミネートフィルムで構成される基体の一方の主面に、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層、金属薄膜層、実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の順序に積層体を形成する。

【0034】

金属薄膜層に用いることのできる材料は、抵抗率が低く、薄膜とした時の安定性が優れているものが好ましい。

具体的に材料を列挙すれば、銀、金、パラジウム、銅、白金、アルミニウム、亜鉛、イリジウム、タンゲステン、鉄、ニッケル、モリブデン等、もしくはそれらの合金が挙げられる。

なかでも銀は最も抵抗率が低い材料であるため好適に使用できる。

銀を用いる場合にはその安定性を向上する目的で金、パラジウム、白金等との合金としてもよい。

【0035】

金属薄膜層の厚さは、要求されるシート抵抗値が得られ、可視光透過率も高い範囲に設定すればよい。

具体的にはシート抵抗値は $30\Omega/\square$ 以下、可視光透過率は 60% 以上であることが望まれる。

使用する金属の材料によっても異なるが、その厚さは通常 5nm~30nm である。

厚さがあまり薄すぎるとシート抵抗値が高くなり、逆にあまり厚すぎると可視光透過率が低下して透明性が損なわれる。

end.

【0032】

Furthermore, as though already you expressed, beforehand administering sputtering, corona treatment, flame treatment, ultraviolet light illumination, electron beam illumination or other etching treatment and undercoating treatment to surface, adhesion of silicon oxide thin film and the transparent conductive layer which are formed on this it is possible to administer the treatment which improves to polymer film.

In addition, it is possible to administer according to need solvent cleaning and ultrasonic cleaning or other dustproofing treatment.

【0033】

Regarding to this invention, with laminate film which was formed in this way in main surface of one side of substrate which configuration is done, it forms laminate in order of thin film layer which substantially consists of indium and thin film layer, metal thin film layer, which consists tin of oxide substantially of oxide of indium and tin.

【0034】

As for material which can use for metal thin film layer, resistance is low, when making thin film, those where stability is superior are desirable.

If material is enumerated concretely, silver, gold, palladium, copper, platinum, aluminum, zinc, iridium, tungsten, iron, nickel, molybdenum etc, or you can list those alloy.

Because it is a material where resistance is lowest you can use silver for ideal even among them.

When silver is used, with objective which improves it is possible with stability as alloy of gold, palladium, platinum etc.

【0035】

If as for thickness of metal thin film layer, sheet resistance which is required is acquired and should have set also visible light transmittance to high range.

Concretely as for sheet resistance as for $30\Omega/\square$ or below, visible light transmittance it is desired that it is 60% or more.

different, as for thickness is usually 5 nm ~30nm even with material of metal which you use.

When thickness excessively is too thin, sheet resistance becomes high, when excessively it is too thick conversely, visible light transmittance decreasing, the transparency is impaired.

[0036]

金属薄膜層を挟み込む、インジウムとスズとの酸化物(ITO)からなる薄膜層の厚さは、金属薄膜層の安定性が得られ、可視光の反射が抑制できる厚さに設定すればよい。

その厚さは金属薄膜層の厚さによっても左右されるが、具体的には 10nm~400nm である。

厚さがあまり薄すぎると金属薄膜層の安定性向上がみられず、逆にあまり厚すぎると可視光透過率が低下したり、基体にフィルム状の高分子成形体を用いた場合には屈曲性が低下したりするので、いたずらに成膜時間をかけ該層を厚くするのは好ましくない。

[0037]

ITO 層の原子組成に特に制限はない。

通常、酸化インジウム(化学式: In_2O_3) と酸化スズ(化学式: SnO_2) との重量比は、97:3~30:70 程度である。

[0038]

金属薄膜層、及び実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の形成方法は、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の従来公知の手法によればよい。

真空蒸着法は金属薄膜層を形成するのに適しており、所望の金属を蒸着源に使用し、抵抗加熱、電子ビーム加熱等により加熱蒸発させることで簡単に金属薄膜層を得ることができる。

また、イオンプレーティング法では酸素プラズマ中で蒸着するため、原料にインジウムとスズとの合金、あるいはインジウムとスズとの酸化物を使用し、電子ビーム等で加熱蒸発させ、その酸化物からなる薄膜層を得ることができる。

スパッタリング法を使用する場合には、ターゲットに所望の材料を使用し、スパッタリングガスにアルゴン、ネオン等の不活性ガスを用いた直流スパッタリング法や高周波スパッタリング法が使用できる。

ITO 膜を形成する場合にはスパッタガス中に反応ガスとして酸素を混合すればよい。

impaired.

[0036]

As for thickness of thin film layer which inserts metal thin film layer, consists of the oxide (ITO) of indium and tin, stability of metal thin film layer is acquired and if should have set to thickness which can control thereflection of visible light.

thickness is influenced even with thickness of metal thin film layer, but they are 10 nm ~400nm concretely.

When thickness excessively is too thin, not be able to see increased stability of metal thin film layer, when excessively it is too thick conversely, visible light transmittance decreases, when polymer molded article of film is used for substrate, because crookedness characteristic decreases, film-forming time is applied in vain and it is not desirable to make said layer thick.

[0037]

There is not especially restriction in atom composition of ITO layer.

Usually, indium oxide (Chemical Formula : In_2O_3) with tin oxide (Chemical Formula : SnO_2) with weight ratio 97: 3 - 30: is 70 extent.

[0038]

metal thin film layer, and formation method of thin film layer which substantially consists of oxide of indium and tin according to technique of the vacuum vapor deposition method, ion plating method, sputtering method or other prior public knowledge.

vacuum vapor deposition method is suitable in order to form metal thin film layer, desired metal for the vapor deposition source can use, with resistance heating, electron beam heating etc by fact that heating and evaporation it doessimply metal thin film layer can acquire.

In addition, in order with ion plating method vapor deposition to do in oxygen plasma, of indium and you use of tin of alloy, or oxide of the indium and tin for starting material, do heating and evaporation with such as electron beam, you can acquire thin film layer which consists of oxide.

When sputtering method is used, you can use desired material for target, you can use direct current sputtering method and high frequency sputtering method which use argon, neon or other inert gas for sputtering gas.

When ITO film is formed, if oxygen should have been mixed in the sputter gas as reactive gas.

ITO 膜をスパッタリング法で形成する際には、電気抵抗値を低下させるために酸素ガスをスパッタリングガス中に混合する。

ターゲットにインジウム・スズ合金、または酸化インジウム・酸化スズ焼結体のいずれを使用しても、適量の酸素ガスを混合することで形成された ITO 膜の電気抵抗値は最小値となる。

この様子を[図 3]に掲げる。

[図 3]は基体にポリエチレンテレフタレートフィルム、ターゲットに $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (重量比 80:20)、スパッタリングガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、酸素の混合量を変化させた時に形成された ITO 膜の抵抗率の変化をプロットしたグラフである。

アルゴン・酸素混合ガスの全圧力は 2mTorr で、特に基体は加熱していない。

[0039]

ITO 膜中の酸化インジウムは通常、酸素欠損を含んでおり $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ となっており、x だけ酸素が欠損した状態になっている。

酸素欠損の多い状態では、その ITO 層は不安定であり、抵抗の上昇といった劣化が生じ易い。

そのため該層の安定性を増し、劣化を抑制するために酸素欠損は少なくした方がよい。

酸素欠損の少ない ITO 膜を得るために、スパッタリングガスに混合させる酸素ガスの量を多くすることが望ましい。

本発明における「高酸素濃度雰囲気下」とは、少なくとも最小の電気抵抗値の得られる酸素濃度よりも高い酸素濃度を有する雰囲気を意味する。

高い酸素濃度の雰囲気下でスパッタリングして形成した ITO 膜は、電気抵抗値は高くなるものの高い安定性を有する膜ができる。

[図 3]の場合、ITO 膜の最小の電気抵抗値、すなわち最小の抵抗率は、酸素分圧が 0.03mTorr の時であり、[高酸素濃度雰囲気下]とは酸素分圧が 0.03mTorr 以上の雰囲気をいう。その雰囲気下で形成した ITO 膜は劣化を抑制する効果が得られる。金属薄膜層との積層により電気抵抗値は十分に低い電極が得られているため、ITO 膜自体の電気抵抗値を低くする必要は特にない。

When forming ITO film with sputtering method, electrical resistance in order to decrease oxygen gas is mixed in sputtering gas.

Using whichever of indium *tin alloy, or indium oxide *tin oxide sinter for target, electrical resistance of ITO film which was formed by fact that it mixes oxygen gas of the suitable amount becomes minimum value.

this circumstances are put out in [Figure 3].

[Figure 3] in substrate in polyethylene terephthalate film, target $\text{In}_{2\text{O}_{3-x}}:\text{SnO}_2$ (weight ratio 80:20), mixed amount of oxygen when changing, is chart which change of resistance of ITO film which was formed plot is done in sputtering gas making use of the mixed gas of argon and oxygen.

total pressure of argon *oxygen mixed gas with 2 mTorr, has not heated especially substrate.

[0039]

indium oxide in ITO film usually includes oxygen deletion and becomes the $\text{In}_{2\text{O}_{3-x}}$, just x oxygen has become state which defect is done.

With state where oxygen deletion is many, as for ITO layer with the unstable, deterioration such as rise of resistance is easy to occur.

Because of that it increases stability of said layer, as for oxygen deletion one which it decreases is good in order to control deterioration.

In order to obtain ITO film where oxygen deletion is little, it is undesirable to make quantity of oxygen gas which is mixed to the sputtering gas many.

In this invention, "Under high oxygen concentration atmosphere" with, atmosphere which possesses high oxygen concentration incomparison with oxygen concentration where minimum electrical resistance is acquired at least is meant.

sputtering doing under atmosphere of high oxygen concentration, as for ITO film which it formed, film which highly possesses high stability and electrical resistance.

Under high oxygen concentration atmosphere " with oxygen partial pressure is atmosphere of 0.03 mTorr or more. As for ITO film which was formed under atmosphere effect which controls deterioration is acquired. As for electrical resistance because low electrode is acquired in fully, as for necessity to make electrical resistance of ITO film itself low especially it is not with laminate of metal thin film layer. In case of [Figure 3], as for minimum electrical resistance, namely minimum resistance of ITO film, when oxygen partial pressure is 0.03 mTorr,

【0040】

最上層つまり大気と接する ITO 膜は非晶質であることが好ましい。

ITO 膜が結晶質となっていると結晶間にグレインバウンダリーが存在し、その部分からの劣化が生じやすくなっている。

上記した「高酸素濃度雰囲気下」での成膜では、成膜温度を高くしない限り、得られる ITO 膜は非晶質となる。

ITO 膜が結晶質となる成膜温度は、約 200 deg C 以上である。

【0041】

ここで「非晶質」とは、ITO 膜を θ -2 θ 法により測定した X 線回折(X-ray Diffraction:XRD)パターンに、 θ -2 θ =30°~31°に In_2O_3 (222)ピーク、あるいは θ -2 θ =35°~36°に In_2O_3 (400)ピークが実質的に観察されない膜、を意味する。

ここで(222)及び(400)は結晶学でいう面指数を表す。

結晶質、及び非晶質の ITO 膜の XRD パターンを[図 4]に掲げる。

ここでは基体にガラス板を用い、結晶質の ITO 膜は成膜温度 250 deg C、非晶質の ITO 膜は室温で成膜したものである。

また ITO 膜の厚さはいずれも 50nm である。

【0042】

上記の方法により形成した積層体の原子組成は、オージェ電子分光法(AES)、誘導結合プラズマ法(ICP)、ラザフォード後方散乱法(RBS)等により測定できる。

またこれらの膜厚は、オージェ電子分光の深さ方向観察、透過型電子顕微鏡による断面観察等により測定できる。

【0043】

【実施例】

つぎに、本発明を実施例により具体的に説明する。

[実施例 1]ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人(株)製テロン O(商標名)厚さ・50 μm)の

【0040】

topmost layer in other words as for ITO film which touches with atmosphere it is desirable to be a amorphous .

When ITO film has become crystalline , grain Vanda coerulea Griff. ex Lindl. Lee exists between the crystal , deterioration from portion has become easy to occur.

If with film formation with "Under high oxygen concentration atmosphere " which you inscribed, film formation temperature is not made high, ITO film which is acquired becomes amorphous .

film formation temperature where ITO film becomes crystalline is approximately 200 deg C or greater .

【0041】

"amorphous " With, in X-ray diffraction (X-ray Diffraction:XRD) pattern which measured ITO film due to;th -2;th methods, film , where in the;th - 2;th = 30 degree ~31 degree In ₂O₃ (400) peak is not observed substantially in In ₂O₃ (222) peak , or the;th -2;th = 35 degree ~36degree is meant here.

(222) And (400) displays surface index as it is called in crystallography here.

XRD pattern of ITO film of crystalline , and amorphous is put out in the[Figure 4] .

Here it is something which as for crystalline ITO film as for ITO film of the film formation temperature 250 deg C, amorphous film formation is made substrate with room temperature making use of the glass sheet .

In addition thickness of ITO film in each case is 50 nm .

【0042】

It can measure atom composition of laminate which was formed with the above-mentioned method , Auger electron spectroscopy (AES), inductively coupled plasma method (ICP), due to Rutherford backscattering method (RBS) etc.

In addition depth direction observation of Auger electron spectrum and it can measure these membrane thickness , with transmission electron microscope cross section observation etc due to.

【0043】

[Working Example(s)]

Next, this invention is explained concretely with Working Example .

In one surface of [Working Example 1] polyethylene terephthalate film (Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) make

一方の面に、二酸化珪素(化学式:SiO₂)を原料とした電子ビーム加熱による真空蒸着法により厚さ 100nm の酸化珪素薄膜を形成した。

その酸化珪素薄膜が形成された面とポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人(株)製テトロン O(商標名)厚さ・50 μm)とを紫外線硬化型接着剤(厚さ・2 μm)により貼り合わせラミネートフィルムを得た。

このラミネートフィルムの一方の面にインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(厚さ・40nm)、銀からなる金属薄膜層(厚さ・10nm)、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(厚さ・40nm)を順次以下の条件による DC スパッタリング法により形成し透明導電性積層体を得た。

【0044】

(1)インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層

・ターゲット:酸化インジウム・酸化スズ焼結体(酸化スズ含有量:20 重量%)

・スパッタリングガス:アルゴン・酸素混合ガス

[圧力比、アルゴン 1.9mTorr、酸素 0.1mTorr(本発明でいう高酸素濃度雰囲気下であり、非晶質の ITO 膜が得られる条件である。)]

・ガス圧力:2.0mTorr

・成膜速度:10nm/分

・成膜温度:室温

(2)銀からなる金属薄膜層

・ターゲット:銀(純度 99.9%)

・スパッタリングガス:アルゴン

・ガス圧力:2.0mTorr

・成膜速度:20nm/分

・成膜温度:室温

【0045】

[実施例 2]ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人(株)製テトロン O(商標名)厚さ・50 μm)の一方の面に、二酸化珪素(化学式:SiO₂)を原料とした電子ビーム加熱による真空蒸着法により厚さ 100nm の酸化珪素薄膜を形成した。

Tetoron O (tradename) thickness *50;μm), silicon oxide thin film of thickness 100nm was formed with electron beam heating which designates silicon dioxide (Chemical Formula :SiO₂) as starting material with the vacuum vapor deposition method .

Surface and polyethylene terephthalate film (Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) make Tetoron O (tradename) thickness *50;μm) where silicon oxide thin film was formed were pasted together and with ultraviolet curing type adhesive (thickness *2;μm) laminate film was acquired.

thin film layer which consists of oxide of indium and tin in one surface of this laminate film (thickness *40nm), metal thin film layer which consists of silver (thickness *10nm), thin film layer (thickness *40nm) which consists of oxide of indium and tin was formed and with condition below sequential with DC sputtering method transparent electrical conductivity laminate was acquired.

[0044]

<film formation condition >

thin film layer which consists of oxide of (1) indium and tin

* target :indium oxide *tin oxide sinter (tin oxide content :20weight %)

* sputtering gas :argon *oxygen mixed gas

{pressure ratio , argon 1.9mTorr , oxygen 0.1 mTorr (Under high oxygen concentration atmosphere as it is called in this invention , it is a condition where the ITO film of amorphous is acquired.) }

* gas pressure :2.0mTorr

* film-forming rate :10nm per minute

* film formation temperature :room temperature

metal thin film layer which consists of (2) silver

* target :silver (purity 99.9%)

* sputtering gas :argon

* gas pressure :2.0mTorr

* film-forming rate :20nm per minute

* film formation temperature :room temperature

[0045]

In one surface of [Working Example 2] polyethylene terephthalate film (Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) make Tetoron O (tradename) thickness *50;μm), silicon oxide thin film of thickness 100nm was formed with electron beam heating which designates silicon dioxide (Chemical Formula :SiO₂) as starting material with the

その酸化珪素薄膜が形成されたポリエチレンテレフタレートフィルムを二枚準備し、酸化珪素薄膜が形成された面同士を紫外線硬化型接着剤(厚さ $2\mu\text{m}$)により貼り合わせラミネートフィルムを得た。

さらに実施例 1 と同じ手法によりインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層、銀からなる薄膜層、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層を順次形成し透明導電性積層体を得た。

【0046】

[実施例 3] ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人(株)製テトロン O(商標名)厚さ $100\mu\text{m}$)の一方の面に、二酸化珪素(化学式: SiO_2)を原料とした電子ビーム加熱による真空蒸着法により厚さ 100nm の酸化珪素薄膜を形成した。

、その酸化珪素薄膜が形成された面と、紫外線吸収剤入りポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人(株)製テトロン HB(商標名)厚さ $25\mu\text{m}$ 、紫外線波長 350nm における透過率 2%)を熱硬化型接着剤(厚さ $2\mu\text{m}$)により貼り合わせラミネートフィルムを得た。

さらに実施例 1 と同じ手法によりインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層、銀からなる薄膜層、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層を順次形成し透明導電性積層体を得た。

【0047】

[実施例 4] ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人(株)製テトロン O(商標名)厚さ $50\mu\text{m}$)の一方の面に、二酸化珪素(化学式: SiO_2)を原料とした電子ビーム加熱による真空蒸着法により厚さ 100nm の酸化珪素薄膜を形成した。

その酸化珪素薄膜が形成された面とポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人(株)製テトロン O(商標名)厚さ $50\mu\text{m}$)とを紫外線硬化型接着剤(厚さ $2\mu\text{m}$)により貼り合わせラミネートフィルムを得た。

そのラミネートフィルムを二枚準備し、紫外線硬化型接着剤によりその二枚を貼り合わせた。

さらに実施例 1 と同じ手法によりインジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層、銀からなる薄膜層、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層を順次形成し透明導電性積層体を得た。

vacuum vapor deposition method .

polyethylene terephthalate film where silicon oxide thin film was formed was prepared two, surfaces where silicon oxide thin film was formed was pasted together and with ultraviolet curing type adhesive (thickness $2\mu\text{m}$) the laminate film was acquired.

Furthermore thin film layer which consists of indium and of oxide of thin film layer , indium and tin which consists of thin film layer , silver which consists the tin of oxide with same technique as Working Example 1 was formed the sequential and transparent electrical conductivity laminate was acquired.

【0046】

In one surface of [Working Example 3] polyethylene terephthalate film (Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) make Tetoron O (tradename) thickness $100\mu\text{m}$), silicon oxide thin film of thickness 100nm was formed with electron beam heating which designates silicon dioxide (Chemical Formula : SiO_2) as starting material with the vacuum vapor deposition method .

Surface and ultraviolet absorber-containing polyethylene terephthalate film (Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) make transmittance 2% in Tetoron HB (tradename) thickness $25\mu\text{m}$, ultraviolet light wavelength 350nm) where silicon oxide thin film was formed were pasted together and with thermosetting adhesive (thickness $2\mu\text{m}$) laminate film was acquired.

Furthermore thin film layer which consists of indium and of oxide of thin film layer , indium and tin which consists of thin film layer , silver which consists the tin of oxide with same technique as Working Example 1 was formed the sequential and transparent electrical conductivity laminate was acquired.

【0047】

In one surface of [Working Example 4] polyethylene terephthalate film (Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) make Tetoron O (tradename) thickness $50\mu\text{m}$), silicon oxide thin film of thickness 100nm was formed with electron beam heating which designates silicon dioxide (Chemical Formula : SiO_2) as starting material with the vacuum vapor deposition method .

Surface and polyethylene terephthalate film (Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) make Tetoron O (tradename) thickness $50\mu\text{m}$) where silicon oxide thin film was formed were pasted together and with ultraviolet curing type adhesive (thickness $2\mu\text{m}$) laminate film was acquired.

laminate film was prepared two, two were pasted together with the ultraviolet curing type adhesive .

Furthermore thin film layer which consists of indium and of oxide of thin film layer , indium and tin which consists of thin film layer , silver which consists the tin of oxide with same technique as Working Example 1 was formed the sequential and transparent electrical conductivity laminate was acquired.

ズとの酸化物からなる薄膜層、銀からなる薄膜層、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層を順次形成し透明導電性積層体を得た。

【0048】

[実施例 5] 金属薄膜層の材料を金とした以外は実施例 1 と同じ手法により透明導電性積層体を得た。

なお金からなる金属薄膜層を形成する際には純度 99.9% の金ターゲットを使用した。

【0049】

[実施例 6] 金属薄膜層の材料を銀・パラジウム合金(パラジウム含有量 10 重量%)とした以外は実施例 1 と同じ手法により透明導電性積層体を得た。

なお、銀・パラジウム合金からなる金属薄膜層を形成する際には銀・パラジウム(重量比 90:10)を使用した。

【0050】

[実施例 7] 金属薄膜層の材料を銀・白金合金(白金含有量 10 重量%)とした以外は実施例 1 と同じ手法により透明導電性積層体を得た。

なお、銀・白金合金からなる金属薄膜層を形成する際には銀・白金(重量比 90:10)を使用した。

【0051】

[実施例 8] インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の成膜条件のうち、スパッタリングガスであるアルゴン・酸素混合ガスの混合比を、アルゴン 1.97mTorr、酸素 0.03mTorr の通常の低抵抗率が得られる混合比とした以外は実施例 1 と同じ手法で透明導電性積層体を得た。

【0052】

[実施例 9] インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層の酸化スズ含有量を 50 重量%とした以外は実施例 1 と同じ手法により透明導電性積層体を得た。

【0053】

[比較例 1] 基体に、帝人(株)製テトロン O100 μ m をそのまま使用した以外は実施例 1 と同じ手法

oxide of thin film layer, indium and tin which consists of thin film layer, silver which consists the tin of oxide with same technique as Working Example 1 was formed the sequential and transparent electrical conductivity laminate was acquired.

【0048】

Other than designating material of [Working Example 5] metal thin film layer as gold, the transparent electrical conductivity laminate was acquired with same technique as Working Example 1.

Furthermore when forming metal thin film layer which consists of gold, the gold target of purity 99.9% was used.

【0049】

Other than silver *palladium alloy (palladium content 10weight %) with doing material of [Working Example 6] metal thin film layer, the transparent electrical conductivity laminate was acquired with same technique as Working Example 1.

Furthermore, when forming metal thin film layer which consists of silver *palladium alloy, the silver *palladium (weight ratio 90:10) was used.

【0050】

Other than silver *platinum alloy (platinum content 10weight %) with doing material of [Working Example 7] metal thin film layer, the transparent electrical conductivity laminate was acquired with same technique as Working Example 1.

Furthermore, when forming metal thin film layer which consists of silver *platinum alloy, the silver *platinum (weight ratio 90:10) was used.

【0051】

Among film formation condition of thin film layer which consists of oxide of [Working Example 8] indium and tin, proportion of argon *oxygen mixed gas which is a sputtering gas, otherthan making proportion where conventional low-resistivity of argon 1.97mTorr, oxygen 0.03mTorr is acquired the transparent electrical conductivity laminate was acquired with same technique as Working Example 1.

【0052】

Other than designating [Working Example 9] indium and tin oxide content of thin film layer which consists of oxide of tin as 50 weight % transparent electrical conductivity laminate was acquired with same technique as Working Example 1.

【0053】

Other than Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) make using Tetoron O100; μ m for [Comparative Example 1] substrate, that

で透明導電性積層体を作製した。

【0054】

[比較例 2]ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人(株)製テトロン O(商標名)厚さ・50 μ m)の一方の面に、二酸化珪素(化学式:SiO₂)を原料とした電子ビーム加熱による真空蒸着法により厚さ 100nm の酸化珪素薄膜を形成した。

酸化珪素薄膜を形成された面上に、実施例 1 と同じ手法で ITO 膜を形成し透明導電性積層体を得た。

【0055】

[比較例 3]金属薄膜層を形成しなかった(ITO 膜のみを形成した)以外は実施例 8 と同じ手法で透明導電性積層体を得た。

【0056】

上記の如く作製した透明導電性積層体のシート抵抗を四端子法により測定した。

また、透明導電性積層体の波長 550nm における可視光の透過率を日立製作所(株)製分光光度計 U-3400 により測定した。

また、水蒸気透過率の測定は 23 deg C の温度で ASTM1434-75 に準拠して行った。

また透明導電性積層体の酸またはアルカリ溶剤に対する耐久性を評価するために、塩酸(0.1mol/l)、または水酸化カリウム(5 重量%)水溶液に 10 分間浸漬し酸化珪素薄膜の剥離の有無を観察した。

[表 1]、[表 2]にその測定結果を示す。

【0057】

【表 1】

way, transparent electrical conductivity laminate was produced with same technique as the Working Example 1.

【0054】

In one surface of [Comparative Example 2] polyethylene terephthalate film (Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) make Teton O (tradename) thickness *50; μ m), silicon oxide thin film of thickness 100nm was formed with electron beam heating which designates silicon dioxide (Chemical Formula :SiO₂) as starting material with the vacuum vapor deposition method.

On surface which silicon oxide thin film was formed, ITO film was formed with same technique as Working Example 1 and transparent electrical conductivity laminate was acquired.

【0055】

Other than (Only ITO film was formed) which did not form [Comparative Example 3] metal thin film layer transparent electrical conductivity laminate was acquired with same technique as Working Example 8.

【0056】

As though it is a description above, sheet resistance of transparent electrical conductivity laminate which is produced was measured due to four-terminal method.

In addition, transmittance of visible light in wavelength 550nm of transparent electrical conductivity laminate was measured Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) make due to spectrophotometer U-3400.

In addition, it measured water vapor permeation conforming to ASTM 1434-75 with the temperature of 23 deg C.

In addition in order evaluation to do durability for acid or alkali solvent of the transparent electrical conductivity laminate, hydrochloric acid (0.1 mol/l), or 10 min it soaked in potassium hydroxide (5 weight %) aqueous solution and observed presence or absence of exfoliation of silicon oxide thin film.

[Table 1] measurement result is shown in [Table 2].

【0057】

[Table 1]

[表 1]

	基体の構成	シート抵抗 (Ω/\square)	透過率 (%)	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day/atm}$)	耐溶剤性	
					酸	7M9
実施例 1	X/Y/Z/X	5.6	82	0.6	○	○
実施例 2	X/Y/Z/Y/X	8.0	80	0.4	○	○
実施例 3	X/Y/Z/X'	5.1	81	0.7	○	○
実施例 4	X/Y/Z/X/Z/X/Y/Z/X	4.9	77	0.2	○	○
比較例 1	X	4.7	86	10.8	—	—
比較例 2	X/Y	5.5	84	2.9	○	×

記号の説明: X 高分子フィルム

Z 接着剤

X' 紫外線吸収剤入り高分子フィルム

○ 剥離なし

Y 酸化珪素薄膜

× 剥離あり

【0058】

【0058】

【表 2】

[Table 2]

[表 2]

	金属薄膜層の材料	シート抵抗 (Ω/\square)	透過率 (%)	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day/atm}$)	耐溶剤性	
					酸	7M9
実施例 1	銀	5.6	82	0.6	○	○
実施例 5	金	4.1	80	0.4	○	○
実施例 8	銀・パラジウム	9.6	75	0.7	○	○
実施例 7	銀・白金	9.3	77	0.2	○	○
実施例 8	銀	5.1	81	0.4	○	○
実施例 9	銀	5.9	81	0.3	○	○
比較例 3	金属薄膜層なし	84.6	82	0.5	○	○

【0059】

【0059】

以上の結果から本発明品は、高い水蒸気遮断性を有し、さらにシート抵抗値が極めて低い透明導電性積層体であり、これらは溶剤に浸漬しても何等異常をきたさないものであることが分かる。

article of this invention has high water vapor blocking behavior from result above, furthermore with the transparent electrical conductivity laminate where sheet resistance quite is low, as for these soaking in solvent, what etc it understands that it is something which does not cause the fault.

[0060]

【発明の効果】

本発明においては、基体に酸化珪素薄膜を形成した高分子フィルムをラミネートすることにより水蒸気を遮断し、湿潤環境においてこれを使用したとき生じる水蒸気による不具合を抑制することができる。

さらに、本発明品はシート抵抗値が $10\Omega/\square$ 程度と低いため特に低抵抗を必要とする用途、例えば有機 EL 素子等の透明電極に好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の透明導電性積層体の一例を示す断面図

【図2】

本発明の透明導電性積層体の一例を示す断面図

【図3】

スパッタリングにより作製した ITO 膜の抵抗率の、スパッタリングガスの酸素分圧依存性を表すグラフ

【図4】

非晶質の ITO 膜と結晶質の ITO 膜の X 線回折パターン

【符号の説明】

10

酸化珪素薄膜が形成された高分子フィルム

11

高分子フィルム

12

酸化珪素薄膜

20

接着剤

50

ラミネートフィルム

60

実質的にインジウムとスズとの酸化物からなる透明導電層

[0060]

[Effects of the Invention]

Regarding to this invention, blocking water vapor by laminating polymer film which formed silicon oxide thin film in substrate, when using this, in humid environment you can control disadvantage with water vapor which it occurs.

Furthermore, because sheet resistance $10\Omega/\square$ extent and it is low, you can use article of this invention for ideal in application, for example organic EL device or other transparent electrode which needs especially low resistance.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

sectional view which shows one example of transparent electrical conductivity laminate of this invention

[Figure 2]

sectional view which shows one example of transparent electrical conductivity laminate of this invention

[Figure 3]

chart which displays, oxygen partial pressure dependency of sputtering gas of resistance of the ITO film which is produced with sputtering

[Figure 4]

ITO film of amorphous and X-ray diffraction pattern of crystalline ITO film

[Explanation of Symbols in Drawings]

10

polymer film where silicon oxide thin film was formed

11

polymer film

12

silicon oxide thin film

20

adhesive

50

laminate film

60

transparent conductive layer which substantially consists of oxide of indium and tin

70

金属薄膜層

70

metal thin film layer

80

實質的にインジウムとスズとの酸化物からなる
透明導電層

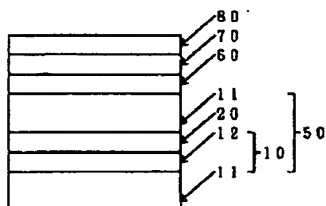
80

transparent conductive layer which substantially consists of
oxide of indium and tin

Drawings

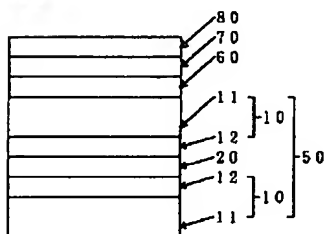
【図1】

[Figure 1]



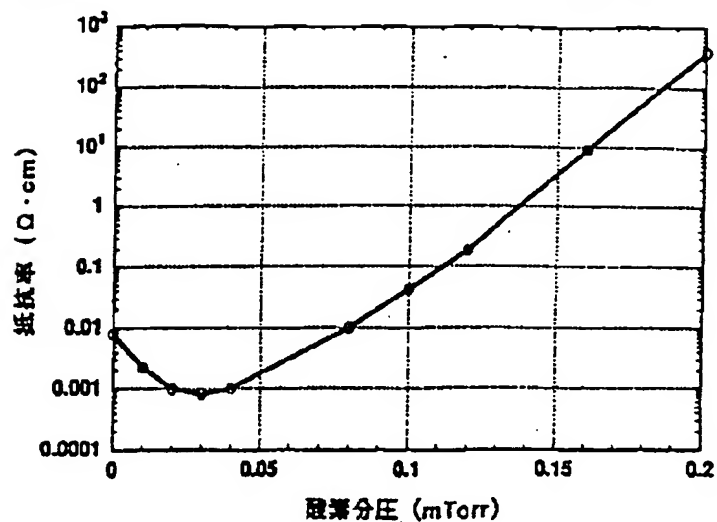
【図2】

[Figure 2]



【図3】

[Figure 3]



【図4】

[Figure 4]

